

カロテノイドにおける超高速緩和現象

著者	小澄 大輔
号	50
学位授与番号	2312
URL	http://hdl.handle.net/10097/39371

氏名・(本籍)	こすみだいすけ 小 澄 大 輔
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2312号
学位授与年月日	平成19年3月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科、専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	カロテノイドにおける超高速緩和現象
論文審査委員	(主査) 教授 石原 照也 教授 齊 官 清四郎 助教授 石原 純 夫, 岩 井 伸一郎, 吉 澤 雅 幸

論 文 目 次

1 序章

- 1.1 序論
- 1.2 光合成過程の物理的背景
- 1.3 カロテノイド
 - 1.3.1 カロテノイドの光合成における役割
 - 1.3.2 励起エネルギー移動
 - 1.3.3 ポリエン共役長と中間状態
 - 1.3.4 カロテノイドの緩和過程
 - 1.3.5 光合成におけるカロテノイドの選択性
- 1.4 カロテノイドにおけるフェムト秒分光と問題点
- 1.5 研究目的

2 実験

- 2.1 励起光源: 光パラメトリック増幅器
 - 2.1.1 基本原理
 - 2.1.2 位相整合条件
 - 2.1.3 実験配置
- 2.2 時間分解発光分光
 - 2.2.1 光Kerrゲート法
 - 2.2.2 実験配置
- 2.3 時間分解吸収分光
 - 2.3.1 過渡吸収スペクトルの評価
 - 2.3.2 実験配置

3 試料

- 3.1 試料の作成法と化学構造

- 3.2 過渡吸収スペクトルの評価
- 3.3 実効共役長
- 4 結果と考察
 - 4.1 β -carotene
 - 4.1.1 時間分解発光分光
 - 4.1.2 時間分解吸収分光
 - 4.1.3 励起エネルギー依存性
 - 4.1.4 非共鳴励起による非線形光学応答
 - 4.1.5 β -caroteneの緩和過程
 - 4.2 β -carotene同族体とlycopene
 - 4.2.1 時間分解発光分光
 - 4.2.2 時間分解吸収分光
 - 4.2.3 緩和速度の共役長依存性
- 5 まとめ

論文内容要旨

植物などが持つ光合成機能は、自然界における最もエネルギー変換効率の良い組織の一つである。光合成系には、光エネルギーを集める役割を持つ光アンテナ系が存在し、カロテノイドとクロロフィルの2つの色素分子とそれらを取り囲む蛋白質で構成されている。カロテノイドにより吸収された光エネルギーは、超高速(~ 100 fs)かつ非常に高い効率($\sim 100\%$)でクロロフィルに伝達されるため、そのエネルギー伝達過程が注目されている。光合成系における励起エネルギー移動は、カロテノイドの励起状態である光学許容準位の S_2 (1^1B_u)とそれよりも低エネルギーに存在する光学禁制準位の S_1 (2^1A_g)から起きている。カロテノイドの電子状態はポリエン骨格の長さ(共役長)に大きく依存するため、カロテノイドの共役長と光合成における励起エネルギー移動効率の関係に興味を持たれている。また、カロテノイドはその構造にC=CとC-Cが交互に結合したポリエン骨格を持ち、このポリエン骨格に一次元的に非局在化した π 電子により、超高速光学応答及び大きな非線形光学特性を示すことでも注目されている。しかし、カロテノイド自身の共役長と励起状態ダイナミクスの関係について明らかにされていない点が多く残されている。

本研究では、カロテノイドにおける超高速緩和過程を明らかにするため、フェムト秒時間分解発光、吸収分光を同一条件下で行った。また、超高速分光で問題となる時間原点において観測される非線形光学応答の起源について調べた。試料には代表的なカロテノイドである β -carotene (共役2重結合数; $n=11$)と β -carotene同族体 ($n=7\sim 15$)及びlycopene ($n=11$)を用いた。

代表的なカロテノイドである β -caroteneにおいて時間分解発光、吸収分光を同一条件下で行い、これまで帰属が明らかではなかった信号の起源を解明し、 S_2 の寿命を150 fsと決定した。また、時間原点において観測される非線形光学信号を調べるために、 β -caroteneの S_2 に対し非共鳴励起による吸収変化を測定した。実験的に得られたスペクトルは Σ 型3準位電子系における非線形光学応答理論によるスペクトル計算の結果を用いて説明することができた。これにより、観測された時間原点の信号の起源が動的Stark効果と2光子吸収であることを明らかにし、従来の報告で生じていた解釈の矛盾を解決した。

β -caroteneとは共役長が異なる β -carotene同族体について、フェムト秒時間分解発光、吸収分光を適用し、 S_2 及び S_1 の寿命を決定した。分子系における無輻射緩和速度(寿命の逆数)は、緩和の始状態と終状態

のエネルギーギャップの大きさに対し指数関数的に振舞うことが知られている (エネルギーギャップ則)。本研究で得られた結果では、 S_1 の緩和速度がエネルギーギャップ則で説明されることが示された。これに対し、 S_2 の緩和速度は、*m9'*-caroteneで最小値をとるという特異的な振舞いを見せた。 S_1 の緩和速度と同様にエネルギーギャップ則を適用したところ、共役長が短いカロテノイド ($n \leq 9$)では緩和速度がエネルギーギャップ則の傾向に従っていたが、長いカロテノイド ($n \geq 11$)ではエネルギーギャップ則とは逆の傾向を見せた。近年、理論計算と共鳴ラマン励起分光により、長いカロテノイド ($n \geq 10$)では S_2 と S_1 の間に中間状態が存在することが示されている。このことから、共役長が長いカロテノイドでは、 S_2 から中間状態を通して S_1 へ緩和するため、その緩和速度が速められていると考えられる。この中間状態を考慮し、緩和の始状態と終状態のポテンシャルの準位交差を考慮した緩和モデルを立てることで、共役長の長いカロテノイドで S_2 の緩和速度が速くなることを説明した。

本研究において時間分解発光、吸収分光及び非線形光学応答を調べることで、これまで帰属が不明な信号が残されていたカロテノイドの初期緩和過程を明らかにした。また、緩和速度の共役長依存性を調べることで、 S_1 の緩和速度がエネルギーギャップ則に従うことが示された。 S_2 の緩和速度は共役長が長いカロテノイドにおいて、中間状態が存在することで速められていることが示された。

論文審査の結果の要旨

カロテノイドは光合成系において光エネルギーを吸収してクロロフィルに伝達する重要な役割をもつため、光励起後の緩和過程が注目されている。しかし、フェムト秒領域の実験結果の解釈には矛盾した報告があり、初期緩和過程の詳細は明らかではなかった。本論文では、共役長の異なるカロテノイド類にフェムト秒分光を適用し、その超高速緩和現象を明らかにした。

実験装置の開発では、近紫外から近赤外までの幅広い領域の波長可変励起光を準備し、同一の励起光を用いたフェムト秒発光分光と吸収分光を初めて行なった。これにより、発光分光と吸収分光の結果を直接比較して議論することを可能とした。

試料は大阪市大の橋本グループから提供を受けている。まず、代表的カロテノイドである β -カロテンを詳細に研究し、その成果をふまえて共役長の異なるカロテノイド類の測定を行っている。カロテノイドでは、光学許容な S_2 励起状態が作られた後に光学禁制な S_1 励起状態を経由して基底状態へと超高速緩和が起こることが知られていた。しかし、 S_2 と S_1 の間に中間状態 S_x が存在することが指摘され、緩和過程における役割が注目されている。本論文では、中間状態のエネルギーがカロテノイドの共役長に依存することを利用して、その役割を議論している。

β -カロテンの研究では、発光分光の結果から S_2 寿命を150fsと決定した。さらに、波長可変励起光を用いた実験と理論計算により、Cerulloらが吸収分光で観測した10fsの信号の起源を非線形光学効果の二光子吸収と同定した。これにより、これまで問題となっていた初期緩和過程の矛盾を解決した。

共役長依存性については、準位間のエネルギーギャップの大きさと無輻射緩和速度の関係に注目している。 S_1 の緩和速度はエネルギーギャップ則で説明できるが、 S_2 では共役長の指標である炭素二重結合数 n が9のときに緩和速度が最も遅くなることを明らかにした。これらの結果は、 $n=9$ よりも長いカロテノイドでは中間状態 S_x が S_2 と S_1 の間に存在して S_2 の緩和を速めているモデルで統一的に説明された。

以上のように、本論文はカロテノイドの初期緩和過程について高度な実験技術を用いて詳細な研究を行い、すべての実験事実を矛盾なく説明できるモデルを初めて示した点で高く評価でき、博士論文として合格であると判定する。